(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国 际 局

(43) 国际公布日
2018 年 7 月 26 日 (26.07.2018)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2018/133378 A1

(51) 国际专利分类号:
G01N 21/31 (2006.01) *G01N 1/34* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2017/095851

(22) 国际申请日: 2017 年 8 月 3 日 (03.08.2017)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201710048270.3 2017年1月20日 (20.01.2017) CN

(71) 申请人: 南京大学 (NANJING UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国江苏省南京市栖霞区仙林大道163号, Jiangsu 210023 (CN)。

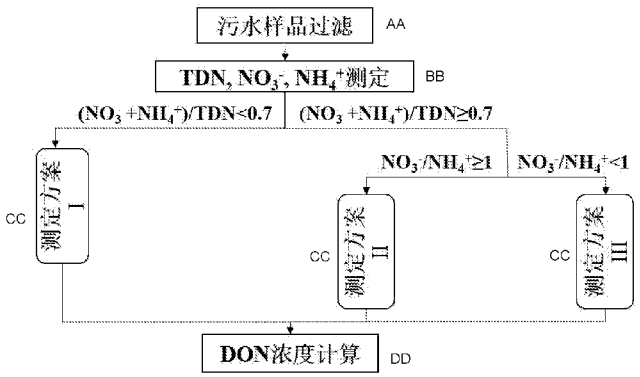
(72) 发明人: 任洪强 (REN, Hongqiang); 中国江苏省南京市栖霞区仙林大道163号, Jiangsu 210023 (CN)。 胡海冬 (HU, Haidong); 中国江苏省南京市栖霞区仙林大道163号, Jiangsu 210023 (CN)。 耿金菊 (GENG, Jinju); 中国江苏省南京市栖霞区仙林大道163号, Jiangsu 210023 (CN)。 丁丽丽 (DING, Lili); 中国江苏省南京市栖霞区仙林大道163号, Jiangsu 210023 (CN)。 黄辉 (HUANG, Hui); 中国江苏省南京市栖霞区仙林大道163号, Jiangsu 210023 (CN)。

(74) 代理人: 深圳市迪斯卓越专利代理事务所 (SHENZHEN DISI-ELITE INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY); 中国广东省深圳市福田区香蜜湖街道紫竹七道中国经贸大厦22F, Guangdong 518000 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明，要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK,

(54) **Title:** DIALYSIS PRETREATMENT-BASED METHOD FOR MEASURING CONCENTRATION OF DISSOLVED ORGANIC NITROGEN IN MUNICIPAL SEWAGE

(54) **发明名称:** 一种基于透析预处理的市政污水中溶解性有机氮浓度检测方法



AA Sewage sample filtration
BB TDN, NO3- and NH4+ determination
CC Determination scheme
DD DON concentration calculation

图 1

(57) **Abstract:** Disclosed is a dialysis pretreatment-based method for measuring the concentration of dissolved organic nitrogen in municipal sewage, belonging to the technical field of the treatment of municipal sewage. The method comprises the following steps: 1) filtering a sewage sample; 2) respectively determining the concentrations of total dissolved nitrogen (TDN), ammonia nitrogen (NH4+) and nitrate nitrogen (NO3-) in the sewage treated in step 1), wherein same are respectively denoted as CTDN(Ⅰ), CNH4+(Ⅰ) and CNO3-(Ⅰ); 3) making a selection from different determination schemes to determine the concentration of nitrogen-containing groups in the sewage according to the ratio of (CNH4+((Ⅰ)+CNO3-(Ⅰ))/CTDN(Ⅰ) and the ratio of CNO3-(Ⅰ)/CNH4+(Ⅰ); and 4) calculating the concentration of dissolved organic nitrogen in the sewage according to the values resulting from the determination scheme selected in step 3). The provided method for measuring the concentration of dissolved organic nitrogen in sewage has no need for preliminary experiments, is easy to operate and low in cost, and can be applied to the determination of dissolved organic nitrogen in municipal sewage.

WO 2018/133378 A1

[见续页]

LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明，要求每一种可提供的地区保护)：ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(57) 摘要：一种基于透析预处理的市政污水中溶解性有机氮浓度检测方法，属于市政污水处理技术领域，包括如下步骤：1)污水样品过滤；2)分别测定经步骤1)处理的污水的溶解性总氮(TDN)、氨氮(NH_4^+)和硝态氮(NO_3^-)浓度，分别记为$C_{TDN(I)}$、$C_{NH4^+(I)}$ 和$C_{NO3^-(I)}$；3)根据$(C_{NH4^+(I)}+C_{NO3^-(I)})/C_{TDN(I)}$比值和$C_{NO3^-(I)}/C_{NH4^+(I)}$比值，选择不同的测定方案测定污水中含氮基团的浓度；4)根据步骤3)中选择的测定方案得到的数值，计算污水溶解性有机氮浓度。提供的污水中溶解性有机氮浓度检测方法无需预实验、操作简便、成本低，可广泛应用于市政污水溶解性有机氮浓度测定。

一种基于透析预处理的市政污水中溶解性有机氮浓度检测方法

技术领域

本发明属于市政污水处理技术领域，更具体地说，涉及一种基于透析预处理的市政污水中溶解性有机氮浓度检测方法。

背景技术

污水溶解性总氮（TDN）包括无机氮(DIN，包含氨氮、硝态氮和亚硝态氮)和溶解性有机氮(DON)。许多市政污水处理厂具有脱氮工艺，大部分无机氮通过硝化-反硝化作用被成功去除，相比之下，DON 在硝化-反硝化过程中很难被去除，最终出水 DON 可占出水 TDN 80%以上。污水 DON 具有一定量的可生物利用部分，其可以成为河流中微生物和藻类生长的营养物质。另外，DON 是高致突变性和高致癌性的含氮消毒副产物的重要前体物。因此，市政污水处理厂 DON 的排放会影响受纳水体的水质安全性和富营养化。

尽管人们已经意识到污水 DON 对环境的危害，但目前尚无直接测定 DON 浓度的方法，主要通过以计算 TDN 和 DIN（包含氨氮、硝态氮和亚硝态氮）的差值来实现。由于每个无机氮指标在检测时都会产生测量误差，在减差过程中造成误差累积，从而放大 DON 测量误差，影响 DON 测量的准确性。为了解决这一问题，许多学者提出把 DIN 与 DON 分离后再测定 TDN 和 DIN，从而提高 DON 浓度测定的准确性。目前国内外学者主要采用两种方法进行 DIN 和 DON 的分离：纳滤法和透析法。中国专利申请号 CN201010022653.1 公开了一种应用纳滤膜分离技术来实现 DON 浓度测量的方法，在预处理过程中，采用截留分子量为 150-500 Da 的选择性纳滤膜进行死端或错流方式过滤。该方法虽然能对水样中 DON 进行浓缩，实现 DON 和 DIN 的分离。但是，该方法需要使用外加氮气控制跨膜压力，能耗大且对测试水样的需求量较大。有美国学者提出采用一定分子量的透析膜，利用透析膜内外 DIN 浓度差来去除污水中的 DIN，从而实现 DON 和 DIN 的分离，该方法已有效应用于地表水 DON 分析。对于污水样品，由于 DIN/TDN 比例高，氮存在形态的不确定性，实验人员往往需要多次预实验来确定最终透析参数，操作步骤繁琐且对操作人员要求高，难于大面积推广应用。对于市政污水处理厂污水 DON 的日常监测，需要一种耗能低且操作简便的测定方法。

发明内容

1. 要解决的问题

针对现有的市政污水中 DON 的测定方法存在误差大、能耗大以及不确定因素多等问题，本发明提供一种基于透析预处理的市政污水 DON 浓度检测方法，根据测定的（NH_4^++NO_3^-）

/TDN 比值和 NO_3^-/NH_4^+比值，选择不同的测定方案，具有能耗低，操作简便等优点。

2. 技术方案

为了解决上述问题，本发明所采用的技术方案如下：

一种基于透析预处理的市政污水中溶解性有机氮浓度检测方法，其步骤为：

（1）用滤膜过滤污水样品；

（2）分别测定经步骤（1）处理的污水的溶解性总氮（TDN）、氨氮（NH_4^+）和硝态氮（NO_3^-）浓度，分别记为 $C_{TDN\ (I)}$、$C_{NH4^+\ (I)}$ 和 $C_{NO3^-\ (I)}$；

（3）根据（$C_{NH4^+\ (I)} + C_{NO3^-\ (I)}$）/$C_{TDN\ (I)}$ 比值和 $C_{NO3^-\ (I)}/C_{NH4^+\ (I)}$ 比值，选择不同的测定方案测定污水中含氮基团的浓度；

（4）根据步骤（3）中选择的测定方案得到的数值，计算市政污水 DON 浓度。

更进一步地，所述步骤（1）中滤膜孔径为 0.45 μm。

更进一步地，所述步骤（3）中，当（$C_{NH4^+\ (I)} + C_{NO3^-\ (I)}$）/$C_{TDN\ (I)}$ <0.7 时，采用测定方案 I，即不进行预处理直接测定污水中亚硝态氮（NO_2^-）浓度，记为 $C_{NO2^-\ (I)}$。此时，DON 浓度计算公式为：$DON= C_{TDN\ (I)} - C_{NH4^+\ (I)} - C_{NO3^-\ (I)} - C_{NO2^-\ (I)}$。

更进一步地，所述步骤（3）中，当（$C_{NH4^+\ (I)} + C_{NO3^-\ (I)}$）/$C_{TDN\ (I)}$ ≥0.7 且 $C_{NO3^-\ (I)}/C_{NH4^+\ (I)}$ ≥1 时，采用测定方案 II，即将污水放入悬浮透析袋中进行透析预处理，透析时间为 22-26 h；透析结束后分别测定污水中 TDN、NH_4^+、NO_3^-和 NO_2^-的浓度，分别记为 $C_{TDN\ (II)}$、$C_{NH4^+\ (II)}$、$C_{NO3^-\ (II)}$ 和 $C_{NO2^-\ (II)}$。此时，DON 浓度计算公式为：$DON= C_{TDN\ (II)} - C_{NH4^+\ (II)} - C_{NO3^-\ (II)} - C_{NO2\text{-}\ (II)}$。

更进一步地，所述步骤（3）中，当（$C_{NH4^+\ (I)} + C_{NO3^-\ (I)}$）/$C_{TDN\ (I)}$ ≥0.7 且 $C_{NO3^-\ (I)}/C_{NH4^+\ (I)}$ <1 时，采用测定方案 III，即将污水放入悬浮透析袋中进行透析预处理，透析时间为 34-38 h；透析结束后分别测定污水中 TDN、NH_4^+、NO_3^-和 NO_2^-的浓度，分别记为 $C_{TDN\ (III)}$、$C_{NH4^+\ (III)}$、$C_{NO3^-\ (III)}$ 和 $C_{NO2^-\ (III)}$。此时，

DON 浓度计算公式为：$DON= C_{TDN\ (III)} - C_{NH4^+\ (III)} - C_{NO3^-\ (III)} - C_{NO2^-\ (III)}$。

更进一步地，所述的悬浮透析袋为纤维素酯膜，亲水性，切割分子量为 100-500 Da；透析液水力停留时间为 4 h。

更进一步地，TDN、NH_4^+、NO_3^-和 NO_2^-的浓度分别采用过硫酸钾氧化-离子色谱法、水杨酸-次氯酸盐光度法、离子色谱法和 N-（1-萘基）-乙二胺光度法测定。

3. 有益效果

相比于现有技术，本发明的有益效果为：

（1）本发明提供的市政污水中 DON 浓度检测方法对水样的需求量少；

（2）本发明利用透析膜内外浓度差实现 DON 和 DIN 的分离，无需外加氮气控制跨膜压力，耗能低；

（3）通过本发明提供的预处理方法可有效减少市政污水中无机氮浓度，同时保留 DON 的含量，从而大大降低差量法计算 DON 浓度带来的偏差，保证测试的准确性和精确性；

（4）本发明操作简单、无需预实验、分析成本低，可广泛应用于市政污水 DON 浓度测定。

附图说明

图 1 为本发明检测市政污水中 DON 浓度的流程示意图；

图 2 为本发明对污水中 DON 浓度测定对比图。

具体实施方式

下面结合具体实施例对本发明进一步进行描述。

实施例 1

1. 取 100 mL 南京某市政污水处理厂出水（记为样品 1），用孔径为 0.45μm 的滤膜过滤污水样品。

2. 分别采用过硫酸钾氧化-离子色谱法、水杨酸-次氯酸盐光度法和离子色谱法测定经步骤 1 处理的污水的 TDN、NH_4^+和 NO_3^-浓度，分别记为 $C_{TDN(I)}$、$C_{NH4^+(I)}$和 $C_{NO3^-(I)}$。

3. $(C_{NH4^+(I)}+ C_{NO3^-(I)})/C_{TDN(I)}=0.92>0.7$，$C_{NO3^-(I)}/C_{NH4^+(I)}>1$，采用测定方案 II。将污水放入悬浮透析袋中进行透析预处理，透析时间为 24 h。悬浮透析袋为纤维素酯膜，亲水性，切割分子量为 100 Da。透析液水力停留时间为 4 h。透析结束后分别采用过硫酸钾氧化-离子色谱法、水杨酸-次氯酸盐光度法、离子色谱法和 N-(1-萘基)-乙二胺光度法测定污水中 TDN、NH_4^+、NO_3^-和 NO_2^-的浓度，分别记为 $C_{TDN(II)}$、$C_{NH4^+(II)}$、$C_{NO3^-(II)}$和 $C_{NO2^-(II)}$。

4. DON 浓度由公式 $DON=C_{TDN(II)}-C_{NH4^+(II)}-C_{NO3^-(II)}-C_{NO2^-(II)}$计算而得。样品 1 的 DON 浓度为 0.80 mg/L。为了提高测定的准确性和可靠性，本实施例重复测定了三次取平均值，结果如附图 2 所示。

实施例 2

1. 取 100 mL 南京某市政污水处理厂厌氧段污水（记为样品 2）。用孔径为 0.45μm 的滤膜过滤污水样品。

2. 分别采用过硫酸钾氧化-离子色谱法、水杨酸-次氯酸盐光度法和离子色谱法测定经步骤 1 处理的污水的 TDN、NH_4^+和 NO_3^-浓度，分别记为 $C_{TDN(I)}$、$C_{NH4+(I)}$和 $C_{NO3-(I)}$。

3. $(C_{NH4^+(I)}+ C_{NO3^-(I)})/C_{TDN(I)}=0.73>0.7$，$C_{NO3^-(I)}/C_{NH4^+(I)}<1$，采用测定方案 III。将污水放入悬浮透析袋中进行透析预处理，透析时间为 34h。悬浮透析袋为纤维素酯膜，亲水性，切割分

子量为 100 Da。透析液水力停留时间为 4h。透析结束后分别采用过硫酸钾氧化-离子色谱法、水杨酸-次氯酸盐光度法、离子色谱法和 N-(1-萘基)-乙二胺光度法测定污水中 TDN、NH_4^+、NO_3^-和 NO_2^-的浓度，分别记为 $C_{TDN(III)}$、$C_{NH4^+(III)}$、$C_{NO3^-(III)}$和 $C_{NO2^-(III)}$。

4. DON 浓度由公式 $DON=C_{TDN(III)}-C_{NH4^+(III)}-C_{NO3^-(III)}-C_{NO2^-(III)}$计算而得。样品 2 的 DON 浓度为 2.43 mg/L。为了提高测定的准确性和可靠性，本实施例重复测定了三次取平均值，结果如附图 2 所示。

实施例 3

1. 取 100 mL 南京某市政污水处理厂好氧段污水（记为样品 3）。用孔径为 0.45μm 的滤膜过滤污水样品。

2. 分别采用过硫酸钾氧化-离子色谱法、水杨酸-次氯酸盐光度法和离子色谱法测定经步骤 1 处理的污水的 TDN、NH_4^+和 NO_3^-浓度，分别记为 $C_{TDN(I)}$、$C_{NH4^+(I)}$和 $C_{NO3^-(I)}$。

3. $(C_{NH4^+(I)}+C_{NO3^-(I)})/C_{TDN(I)}=0.75>0.7$，$C_{NO3^-(I)}/C_{NH4^+(I)}>1$，采用测定方案 II。将污水放入悬浮透析袋中进行透析预处理，透析时间为 24 h。悬浮透析袋为纤维素酯膜，亲水性，切割分子量为 100 Da。透析液水力停留时间为 4 h。透析结束后分别采用过硫酸钾氧化-离子色谱法、水杨酸-次氯酸盐光度法、离子色谱法和 N-(1-萘基)-乙二胺光度法测定污水中 TDN、NH_4^+、NO_3^-和 NO_2^-的浓度，分别记为 $C_{TDN(II)}$、$C_{NH4^+(II)}$、$C_{NO3^-(II)}$和 $C_{NO2^-(II)}$。

4. DON 浓度由公式 $DON=C_{TDN(II)}-C_{NH4^+(II)}-C_{NO3^-(II)}-C_{NO2^-(II)}$计算而得。样品 3 的 DON 浓度为 1.89 mg/L。为了提高测定的准确性和可靠性，本实施例重复测定了三次取平均值，结果如附图 2 所示。

实施例 4

1. 取 100 mL 无锡某市政污水处理厂出水（记为样品 4）。用孔径为 0.45μm 的滤膜过滤污水样品。

2. 分别采用过硫酸钾氧化-离子色谱法、水杨酸-次氯酸盐光度法和离子色谱法测定经步骤 1 处理的污水的 TDN、NH_4^+和 NO_3^-浓度，分别记为 $C_{TDN(I)}$、$C_{NH4^+(I)}$和 $C_{NO3^-(I)}$。

3. $(C_{NH4^+(I)}+C_{NO3^-(I)})/C_{TDN(I)}=0.95>0.7$，$C_{NO3^-(I)}/C_{NH4^+(I)}>1$，采用测定方案 II。将污水放入悬浮透析袋中进行透析预处理，透析时间为 25 h。悬浮透析袋为纤维素酯膜，亲水性，切割分子量为 100 Da。透析液水力停留时间为 4 h。透析结束后分别采用过硫酸钾氧化-离子色谱法、水杨酸-次氯酸盐光度法、离子色谱法和 N-(1-萘基)-乙二胺光度法测定污水中 TDN、NH_4^+、NO_3^-和 NO_2^-的浓度，分别记为 $C_{TDN(II)}$、$C_{NH4^+(II)}$、$C_{NO3^-(II)}$和 $C_{NO2^-(II)}$。

4. DON 浓度由公式 $DON=C_{TDN(II)}-C_{NH4^+(II)}-C_{NO3^-(II)}-C_{NO2^-(II)}$计算而得。样品 4 的 DON 浓度为 0.51 mg/L。为了提高测定的准确性和可靠性，本实施例重复测定了三次取平均值，结

果如附图 2 所示。

实施例 5

1. 取 100 mL 0.99 mg/L 谷氨酸标准溶液，加入 10 mL 40.09 mg/L 硝酸钾溶液，混合后用孔径为 0.45μm 的滤膜过滤（记为样品 5）。

2. 分别采用过硫酸钾氧化-离子色谱法、水杨酸-次氯酸盐光度法和离子色谱法测定经步骤 1 处理的水样的 TDN、NH_4^+和 NO_3^-浓度，分别记为 $C_{TDN(I)}$、$C_{NH4^+(I)}$和 $C_{NO3^-(I)}$。

3. $(C_{NH4^+(I)}+C_{NO3^-(I)})/C_{TDN(I)}=0.81>0.7$，$C_{NO3^-(I)}/C_{NH4^+(I)}>1$，采用测定方案 II。将水样放入悬浮透析袋中进行透析预处理，透析时间为 24 h。悬浮透析袋为纤维素酯膜，亲水性，切割分子量为 100 Da。透析液水力停留时间为 4 h。透析结束后分别采用过硫酸钾氧化-离子色谱法、水杨酸-次氯酸盐光度法、离子色谱法和 N-(1-萘基)-乙二胺光度法测定污水中 TDN、NH_4^+、NO_3^-和 NO_2^-的浓度，分别记为 $C_{TDN(II)}$、$C_{NH4^+(II)}$、$C_{NO3^-(II)}$和 $C_{NO2^-(II)}$。

4. DON 浓度由公式 $DON=C_{TDN(II)}-C_{NH4^+(II)}-C_{NO3^-(II)}-C_{NO2^-(II)}$计算而得。样品 5 的 DON 浓度为 1.05 mg/L。为了提高测定的准确性和可靠性，本实施例重复测定了三次取平均值，结果如附图 2 所示。

从图 2 可以看出，污水样品 1-4 在未进行本发明提供的预处理时，数据的标准偏差均较大，无法得到污水中 DON 的浓度，甚至测量得到负值。经过本发明提供的预处理后样品 5 的 DON 测定值为 1.03±0.03 mg/L，与真值（0.99 mg/L）之间的标准误差为 4.04%。而样品 5 在未进行本发明提供的预处理时测定的 DON 值与真值之间的标准误差为 33.33%。因此，采用本预处理方法测定市政污水 DON 浓度时，具有良好的测量结果，重复试验标准偏差在 10% 范围内，有效提高了污水 DON 测量的准确性和精确性。

以上所述仅为本发明的较佳实施例而已，并不用以限制本发明，凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等，均应包含在本发明的保护范围之内。

权 利 要 求 书

1. 一种基于透析预处理的市政污水中溶解性有机氮浓度检测方法，其步骤为：

（1）用滤膜过滤污水样品；

（2）分别测定经步骤（1）处理的污水的溶解性总氮（TDN）、氨氮（NH_4^+）和硝态氮（NO_3^-）浓度，分别记为 $C_{TDN\ (I)}$、$C_{NH4^+\ (I)}$ 和 $C_{NO3^-\ (I)}$；

（3）根据（$C_{NH4^+\ (I)} + C_{NO3^-\ (I)}$）/$C_{TDN\ (I)}$ 比值和 $C_{NO3^-\ (I)}/C_{NH4^+\ (I)}$ 比值，选择不同的测定方案测定污水中含氮基团的浓度；

（4）根据步骤（3）中选择的测定方案得到的数值，计算污水溶解性有机氮（DON）浓度。

2. 根据权利要求 1 中所述的一种基于透析预处理的市政污水中溶解性有机氮浓度检测方法，其特征在于：所述步骤（1）中滤膜孔径为 0.45 μm。

3. 根据权利要求 1 中所述的一种基于透析预处理的市政污水中溶解性有机氮浓度检测方法，其特征在于：所述步骤（3）中，当（$C_{NH4^+\ (I)} + C_{NO3^-\ (I)}$）/$C_{TDN\ (I)}$ <0.7 时，采用测定方案 I，即不进行预处理直接测定污水中亚硝态氮（NO_2^-）浓度，记为 $C_{NO2^-\ (I)}$；DON 浓度计算公式为：$DON= C_{TDN\ (I)} - C_{NH4^+\ (I)} - C_{NO3^-\ (I)} - C_{NO2^-\ (I)}$。

4. 根据权利要求 1 中所述的一种基于透析预处理的市政污水中溶解性有机氮浓度检测方法，其特征在于：所述步骤（3）中，当（$C_{NH4^+\ (I)} + C_{NO3^-\ (I)}$）/$C_{TDN\ (I)}$ ≥0.7 且 $C_{NO3^-\ (I)}/C_{NH4^+\ (I)}$ ≥1 时，采用测定方案 II，即将污水放入悬浮透析袋中进行透析预处理，透析时间为 22-26 h；透析结束后分别测定污水中 TDN、NH_4^+、NO_3^-和 NO_2^-的浓度，分别记为 $C_{TDN\ (II)}$、$C_{NH4^+\ (II)}$、$C_{NO3^-\ (II)}$ 和 $C_{NO2^-\ (II)}$；DON 浓度计算公式为：$DON= C_{TDN\ (II)} - C_{NH4^+\ (II)} - C_{NO3^-\ (II)} - C_{NO2-\ (II)}$。

5. 根据权利要求 1 中所述的一种基于透析预处理的市政污水中溶解性有机氮浓度检测方法，其特征在于：所述步骤（3）中，当（$C_{NH4^+\ (I)} + C_{NO3^-\ (I)}$）/$C_{TDN\ (I)}$ ≥0.7 且 $C_{NO3^-\ (I)}/C_{NH4^+\ (I)}$ <1 时，采用测定方案 III，即将污水放入悬浮透析袋中进行透析预处理，透析时间为 34-38 h；透析结束后分别测定污水中 TDN、NH_4^+、NO_3^-和 NO_2^-的浓度，分别记为 $C_{TDN\ (III)}$、$C_{NH4^+\ (III)}$、$C_{NO3^-\ (III)}$ 和 $C_{NO2^-\ (III)}$；DON 浓度计算公式为：$DON= C_{TDN\ (III)} - C_{NH4^+\ (III)} - C_{NO3^-\ (III)} - C_{NO2^-\ (III)}$。

6. 根据权利要求 4 中所述的一种基于透析预处理的市政污水中溶解性有机氮浓度检测方法，其特征在于：所述的悬浮透析袋为纤维素酯膜，亲水性，切割分子量为 100-500 Da；透析液水力停留时间为 4 h。

7. 根据权利要求 5 中所述的一种基于透析预处理的市政污水中溶解性有机氮浓度检测方法，其特征在于：所述的悬浮透析袋为纤维素酯膜，亲水性，切割分子量为 100-500 Da；透

析液水力停留时间为 4 h。

8. 根据权利要求 1 中的一种基于透析预处理的市政污水中溶解性有机氮浓度检测方法，其特征在于：TDN、NH_4^+、NO_3^-和 NO_2^-的浓度分别采用过硫酸钾氧化-离子色谱法、水杨酸-次氯酸盐光度法、离子色谱法和 N-（1-萘基）-乙二胺光度法测定。

9. 根据权利要求 3 中的一种基于透析预处理的市政污水中溶解性有机氮浓度检测方法，其特征在于：TDN、NH_4^+、NO_3^-和 NO_2^-的浓度分别采用过硫酸钾氧化-离子色谱法、水杨酸-次氯酸盐光度法、离子色谱法和 N-（1-萘基）-乙二胺光度法测定。

10. 根据权利要求 4 中的一种基于透析预处理的市政污水中溶解性有机氮浓度检测方法，其特征在于：TDN、NH_4^+、NO_3^-和 NO_2^-的浓度分别采用过硫酸钾氧化-离子色谱法、水杨酸-次氯酸盐光度法、离子色谱法和 N-（1-萘基）-乙二胺光度法测定。

11. 根据权利要求 5 中的一种基于透析预处理的市政污水中溶解性有机氮浓度检测方法，其特征在于：TDN、NH_4^+、NO_3^-和 NO_2^-的浓度分别采用过硫酸钾氧化-离子色谱法、水杨酸-次氯酸盐光度法、离子色谱法和 N-（1-萘基）-乙二胺光度法测定。

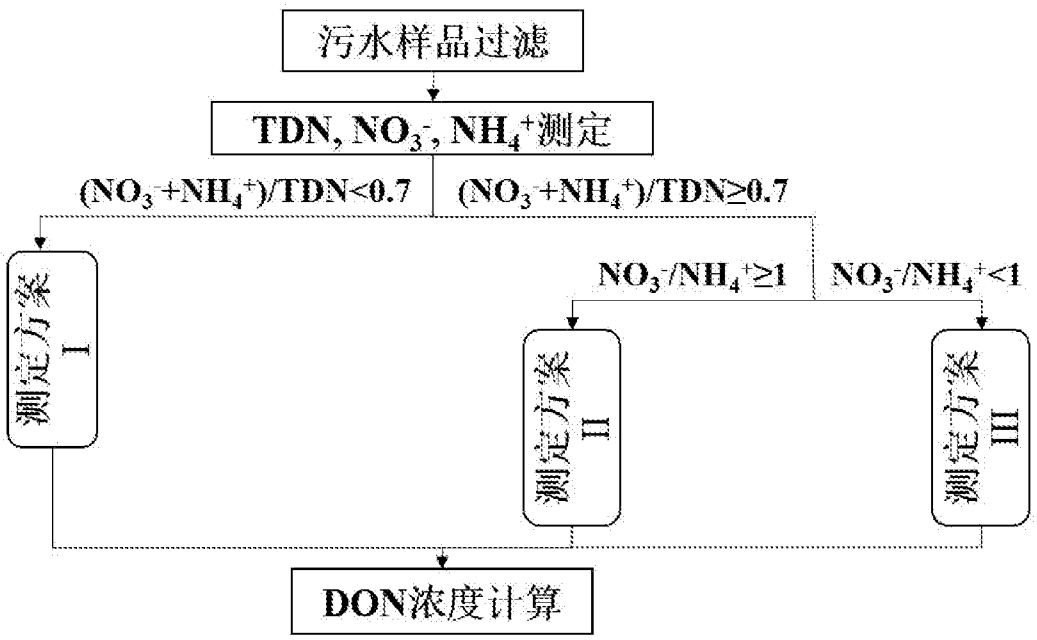

污水样品过滤
TDN, NO_3^-, NH_4^+测定
$(NO_3^-+NH_4^+)/TDN<0.7$
$(NO_3^-+NH_4^+)/TDN\geq0.7$
$NO_3^-/NH_4^+\geq1$
$NO_3^-/NH_4^+<1$
测定方案 I
测定方案 II
测定方案 III
DON浓度计算

图 1

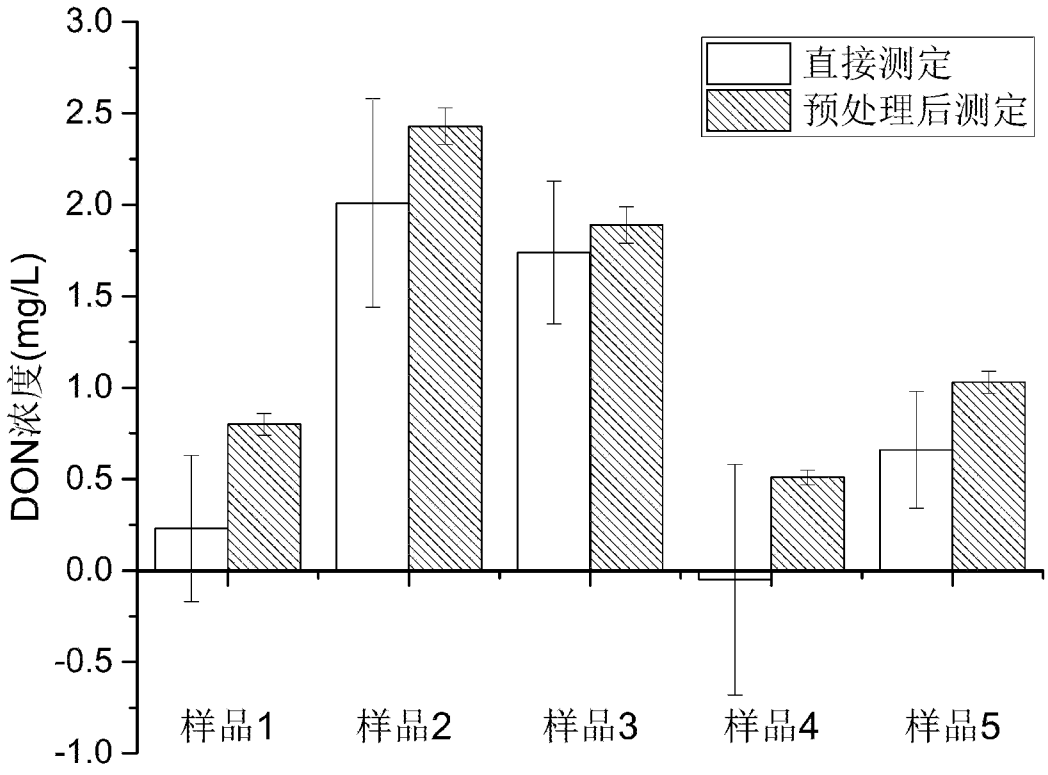

直接测定
预处理后测定
DON浓度(mg/L)
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
-0.5
-1.0
样品1
样品2
样品3
样品4
样品5

图 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2017/095851

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01N 21/31 (2006.01) i; G01N 1/34 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G01N 21/-, G01N 1/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNPAT, CNKI, WPI, EPODOC: 南京大学, 溶解, 有机, 氮, 总氮, 浓度, 含量, 透析, 渗透, 过滤, 膜, TDN, DON, DIN, dissolv+, organic, nitrogen, total nitrogen, concentration, content, dialysis, filter+, membrane

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 106769946 A (NANJING UNIVERSITY), 31 May 2017 (31.05.2017), claims 1-11, description, paragraphs [0008]-[0021], and figure 1	1-11
X	LEE, W. et al., "Dissolved Organic Nitrogen Measurement Using Dialysis Pretreatment", Environmental Science & Technology, 29(3), 16 December 2014 (16.12.2014), page 879, left-hand column, paragraph 2 to right-hand column, paragraph 3, page 881, left-hand column, paragraph 2 to right-hand column, paragraph 1 and page 883, left-hand column, paragraph 1	1-11
A	CN 104297189 A (NANJING UNIVERSITY), 21 January 2015 (21.01.2015), entire document	1-11
A	CN 103969411 A (CHEN, Baiyang), 06 August 2014 (06.08.2014), entire document	1-11
A	CN 101782566 A (TONGJI UNIVERSITY), 21 July 2010 (21.07.2010), entire document	1-11
A	JP 0526863 A (BABCOCK HITACHI K.K.), 02 February 1993 (02.02.1993), entire document	1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
28 September 2017	02 November 2017
Name and mailing address of the ISA State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10) 62019451	Authorized officer CUI, Xiuyan Telephone No. (86-10) 62413506

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2017/095851

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 106769946 A	31 May 2017	None	
CN 104297189 A	21 January 2015	AU 2015230864 A1	19 May 2016
		CN 104297189 B	24 August 2016
		AU 2015230864 B2	02 February 2017
CN 103969411 A	06 August 2014	CN 103969411 B	30 December 2015
CN 101782566 A	21 July 2010	CN 101782566 B	25 June 2014
JP 0526863 A	02 February 1993	None	

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2017/095851

A. 主题的分类

G01N 21/31(2006.01)i；G01N 1/34(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

G01N21/-，G01N1/-

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称，和使用的检索词（如使用）)

CNPAT，CNKI，WPI，EPODOC：南京大学，溶解，有机，氮，总氮，浓度，含量，透析，渗透，过滤，膜，TDN，DON，DIN，dissolv+，organic，nitrogen，total nitrogen，concentration，content，dialysis，filter+，membrane

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 106769946 A (南京大学) 2017年 5月 31日 (2017-05-31) 权利要求1-11，说明书第[0008]-[0021]段、附图1	1-11
X	LEE, Wontae 等. "Dissolved Organic Nitrogen Measurement Using Dialysis Pretreatment" ENVIRONMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY, 第29卷，第3期，2014年 12月 16日 (2014-12-16)， 第879页左栏第2段-右栏第3段、881页左栏第2段-右栏第1段、883页左栏第1段	1-11
A	CN 104297189 A (南京大学) 2015年 1月 21日 (2015-01-21) 全文	1-11
A	CN 103969411 A (陈白杨) 2014年 8月 6日 (2014-08-06) 全文	1-11
A	CN 101782566 A (同济大学) 2010年 7月 21日 (2010-07-21) 全文	1-11
A	JP 0526863 A (BABCOCK HITACHI K.K.) 1993年 2月 2日 (1993-02-02) 全文	1-11

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。

☑ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型：

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件，或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件（如具体说明的）

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布，与申请不相抵触，但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件，单独考虑该文件，认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件，当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时，要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期
2017年 9月 28日	2017年 11月 2日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451	受权官员 崔秀艳 电话号码 (86-10)62413506

表 PCT/ISA/210 (第2页) (2009年7月)

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2017/095851

检索报告引用的专利文件			公布日（年/月/日）	同族专利			公布日（年/月/日）
CN	106769946	A	2017年 5月 31日	无			
CN	104297189	A	2015年 1月 21日	AU	2015230864	A1	2016年 5月 19日
				CN	104297189	B	2016年 8月 24日
				AU	2015230864	B2	2017年 2月 2日
CN	103969411	A	2014年 8月 6日	CN	103969411	B	2015年 12月 30日
CN	101782566	A	2010年 7月 21日	CN	101782566	B	2014年 6月 25日
JP	0526863	A	1993年 2月 2日	无			